

Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten.

Erste Mitteilung.

Von **Joh. Königsberger** in Freiburg i. B. und **Wolf. J. Müller** in Mülhausen i. E.

Mit 6 Figuren.

Einleitung.

- I. 1. Wahl der Versuchsbedingungen.
2. Versuchsanordnung und Bestimmung der Mineralien.

II. Versuche.

III. Folgerungen:

1. Vergleichung.
2. Angriff von Lösungen auf Silikate.
3. Stabile und labile Gleichgewichte.

IV. Zusammenfassung.

Das Ziel unserer Untersuchungen ist, die Entstehung von Mineralien experimentell unter den Bedingungen zu studieren, die in der Natur die Bildung der Kluftmineralien bewirkt haben. Vorbildlich sind die grundlegenden Untersuchungen von J. H. VAN'T HOFF¹, W. MEYERHOFFER und ihrer Mitarbeiter über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Wir suchen die chemischen Gleichgewichtszustände für eine bestimmte Zahl chemischer Komponenten innerhalb gewisser Temperatur- und Druckgrenzen zu ermitteln. Doch besteht ein fundamentaler Unterschied zwischen den ozeanischen Salzablagerungen und den Kluft-, Drusen- und Geodenmineralien. Erstere sind durch Einengung der Lösung angeschlossen worden, letztere, wie im folgenden dargelegt werden soll, wahrscheinlich durch Abkühlung der Lösung.

Eine Methode mußte daher ausgearbeitet werden, um bei hohen Temperaturen und Drucken die meist labilen, festen Reaktionsprodukte von der Lösung zu trennen und so die bei Abkühlung der Lösung auskrystallisierenden Stoffe gesondert zu erhalten.

Diese Trennung ist bei allen früheren Synthesen von Silikatmineralien von SÉNARMONT und DAUBRÉE bis zu den neuen an sich sehr interessanten Untersuchungen von E. BAUR² nicht durchgeführt worden.

Die direkten Reaktionsprodukte bestehen nämlich aus einer Reihe isomerer oder polymerer Stoffe, so daß Schlüsse auf Existenzgebiete im Sinn der Phasenregel, wie in der organischen Chemie so auch hier nur mit großer Vorsicht gezogen werden

¹ Zusammenfassung der Untersuchungen: J. H. VAN'T HOFF: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Braunschweig 1905.

² E. BAUR, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, p. 567. 1903.

dürfen¹. Es geben also die bisherigen Versuche mit Ausnahme einiger schöner Experimente von G. SPEZIA² keinen Aufschluß über den Bildungsbereich der Silikate. Inwieweit Stabilität und Labilität der Verbindungen im Sinn der Phasenregel in der Natur eine Rolle spielt, soll später erörtert werden.

Ueber die Wahl der chemischen Komponenten und der physikalischen Parameter.

Bei den Untersuchungen der ozeanischen Salzablagerungen haben VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER und ihre Mitarbeiter im allgemeinen bei Atmosphärendruck und Temperaturen unter 80° gearbeitet. Die chemischen Komponenten, auch das Wasser, ergaben sich ohne weiteres aus der Zusammensetzung der Staßfurter Mineralien. Die früher von Geologen über die Entstehung dieser Salzlager aufgestellten Hypothesen gingen von denselben Annahmen aus, die Resultate der Forschungen VAN'T HOFF's beweisen, daß die Staßfurter Mineralien in der Tat unter 80° und über 20° bei gewöhnlichem Druck erhalten werden.

Die Kristallisation der Mineralien, die in Klüften auftreten, wie Quarz, Kalifeldspat, Zeolithe, Eisenglanz usw., kann hingegen, wie ihr Vorkommen zeigt, unter sehr verschiedenen Bedingungen vor sich gehen. Man kennt Quarz als gesteinsbildendes Mineral von Eruptivgesteinen, also wahrscheinlich aus dem schmelzflüssigen Magma bei Temperaturen über 600° auskristallisiert, ferner aus Erzgängen mit Kalkspat, Baryt und Erzen, also bei niedrigerer Temperatur entstanden, ferner aus Drusen der Eruptivgesteine; sekundär aus kristallinen Schiefern, neu ergänzt in sedimentären Sandsteinen. Durch synthetische Versuche sind außerdem Entstehungsmöglichkeiten nachgewiesen, die in der Natur vermutlich kein Analogon finden, wie die Darstellung nach HAUTEFEUILLE³ aus einer Schmelze von wolframsaurem Natron. In vorliegender Arbeit sollen die wichtigsten physikalischen Parameter, Druck und Temperatur nur innerhalb der Grenze variiert werden, die für die alpinen Klüftmineralien in Betracht kommen, und nur die chemischen Komponenten sollen

¹ Etwas günstiger sind die Verhältnisse bei den Silikatschmelzen. Bei den Temperaturen über 700° ist die Reaktionsgeschwindigkeit weit größer; isomere Verbindungen werden da im allgemeinen weniger haltbar sein und in den sich langsam abkühlenden Tiefengesteinen auch seltener auftreten. Dagegen können sie in Ergußgesteinen wie das gleichzeitige Auftreten von Augit und Hornblende, und wenn auch sehr selten von Quarz und Tridymit zeigt, vorhanden sein. Auf diese wird man also die Phasenregel kaum anwenden können (vergl. auch H. VUČNIK, Centralbl. 1906. p. 132).

² G. SPEZIA, Atti R. Accad. Torino 1895—1906. Zitate vergl. im folgenden.

³ HAUTEFEUILLE, C. r. 93. p. 686. 1880.

verwertet werden, deren Vorhandensein in den Kluftmineralien mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Gründe für die Auswahl können zunächst nur induktiver Art aus dem Studium der Kluftmineralien hergeleitet sein. Ob sie tatsächlich zutreffen und wie weit sie abzuändern sind, um die Kluftmineralien darzustellen, das soll gerade die synthetische Untersuchung lehren.

Die vorläufigen Annahmen, Arbeitshypothesen, sind folgende:

1. Die Bildung der Kluftmineralien erfolgte bei Temperaturen, die unter 500° und über 120° liegen.

2. Die Lösung aus der sie kristallisierten, ist durch die Zusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz (auf Klüften des Biotitprotogins vom Aaremassiv aufgewachsen) gegeben. Ihre mittlere Zusammensetzung ist nach Analyse¹ folgende:

H ₂ O	85
CO ₂	5
Na	2,5
K, Li	1,5
Ca	0,3
CO ₃	3,5
Cl	1,5
SO ₄	0,7

Das Mengenverhältnis der freien Kohlensäure schwankt von 10—0%,₀ und scheint für das Auftreten einzelner Mineralien maßgebend zu sein.

Der Druck ist annähernd der Sättigungsdruck für das Wasser-Kohlensäuregemisch bei der betreffenden Temperatur.

Die Beobachtungen, aus denen sich obige Annahmen ergeben, stützen sich auf eingehendere mineralogische Untersuchungen, speziell der Kluftmineralien des Biotitprotogins². Hier seien nur kurz die wichtigsten wiedergegeben, die sich auf die Kluftmineralien der zentralalpiner Massive beziehen:

1. Jedes Gestein hat eine ihm eigene, charakteristische, überall gleiche Mineralassoziation³. Die chemischen Komponenten der Kluftmineralien müssen daher aus dem Gestein entnommen sein. Dies kann auch direkt durch Analyse des frischen und des in der Umgebung der Kluft zersetzten Gesteines nachgewiesen werden. Letzterem fehlen gerade die Bestandteile, welche

¹ J. KÖNIGSBERGER und W. J. MÜLLER, dies. Centralbl. f. Min. etc. 1906. p. 72.

² J. KÖNIGSBERGER, N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XIV. p. 43. 1901.

³ Von den Ausnahmen, die einzelne Gesteine (Dolomite, Staurolithschiefer) und vielleicht das Vorkommen einiger seltener Mineralien (Danburit, Axinit) betreffen, kann hier abgesehen werden.

als Kluftmineralien ausgeschieden oder in der Lösung, von der ein sehr kleiner Teil als Einschlüsse noch vorhanden ist¹, gelöst blieben. Wie die Analyse zeigt, waren außer den im Gestein vorhandenen Komponenten Wasser, Kohlensäure, in kleineren Mengen Chlor sowie Spuren von Schwefelsäure enthalten². Die beiden letzteren sind vollkommen an Alkalien gebunden.

2. Die Klüfte und das zersetzte Gestein werden ringsum von frischem Gestein umschlossen. Die Mineralien haben eine einmalige, überall gleiche Sukzession, nicht wie bei Erzgängen und direkten Fumarolenwirkungen eine wiederholte oder ganz willkürliche Paragenese. Die Mineralien müssen daher infolge eines überall gleichen Vorganges auskristallisiert sein, entweder durch einmalige Verdunstung des Wassers, also Einengung der Lösung, oder dessen Abkühlung, oder durch langsamen Zutritt einer die anderen Komponenten ausfallenden Substanz (z. B. Kohlensäure). Gegen ersteres sprechen viele Gründe: Die Kluftmineralien sind nicht in den unteren Teilen der Kluft, sondern überall gleichmäßig abgeschieden. Die Klüfte erscheinen nach allen Seiten vollkommen abgeschlossen. Die frei in der Lösung schwebenden, schon früh ausgeschiedenen Chloritblätter haben sich auch auf den zuletzt ausgeschiedenen Mineralien an allen Stellen der Kluft abgesetzt. Gegen die dritte Annahme scheinen uns ebenfalls eine Reihe von Gründen zu sprechen, die mehr petrographischer Natur sind.

Den Beweis hierfür können jedoch erst Versuche erbringen, die zeigen, ob die zuerst ausgeschiedenen Mineralien, z. B. Adular und Quarz bei höherer Temperatur, die auf ihnen aufgewachsenen Zeolithe bei niedriger Temperatur erhalten werden und in der Lösung stabil sind. Wir haben vorläufig angenommen, daß die Auskristallisation in erster Linie durch allmähliche Temperaturniedrigung der Lösung erfolgte.

3. Die Temperatur der Ausscheidung läßt sich in gewissen Grenzen bestimmen. Rauchquarz, der nicht viel später als Kalifeldspat auskristallisierte, wird sowohl in Luft bei Atmosphärendruck wie in wässriger Lösung unter hohem Druck bei 350⁰ entfärbt³.

Die Libellen der Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz verschwinden bei 200—230⁰; oberhalb dieser Temperatur ist der ganze Hohlraum mit Wasser angefüllt und sprengt bei höherem Erhitzen auf etwa 250⁰ den Kristall, wie u. d. M. deutlich zu erkennen ist.

¹ Vergl. oben l. c.

² Ob diese Substanzen als Gase aus der Tiefe emporgedrungen oder von oben mit Sickerwässern in das erhitze Gestein drangen, ist für die vorliegende Untersuchung gleichgültig.

³ J. KÖNIGSBERGER, Min. u. petr. Mitt. 19. p. 148. 1900.

Weitere angenäherte Temperaturbestimmungen lassen sich aus der Trennung der Verwachsungsflächen zweier Quarzkristalle aus den Ausdehnungskoeffizienten, die LE CHATELIER gemessen hat, ableiten. Man kann annehmen, daß der Quarz unter 400° und über 150° abgeschieden wurde.

4. Der Druck ist durch den Dampfdruck der Lösung bestimmt, weil in den Hohlräumen des starren Gesteines kein größerer Druck zustande kommen konnte. Übrigens folgt aus den Theorien der physikalischen Chemie, ebenso wie aus den eingehenden Messungen von VAN'T HOFF und seiner Mitarbeiter über den Einfluß des Druckes auf die Bildungstemperatur des Tachyhydrits¹, aus den zahlreichen Versuchen von G. SPEZIA², insbesondere dem über die Löslichkeit des Quarzes in wässriger Lösung von Natronsilikat bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, aus dem bekannten Versuch von R. BUNSEN³ über die Löslichkeit des Apophyllits usw., daß der Einfluß des Druckes auf chemische Prozesse ein äußerst geringer ist⁴.

Beachtenswert sind die schönen, gleichmäßig ausgebildeten Kristalle der Kluftmineralien. Das deutet nach den Versuchen über künstliche Kristallisation auf eine langsame Ausscheidung. Man hat es daher meist mit stabilen Gleichgewichten und Reaktionsprodukten zu tun.

Die von uns gewählten Versuchsbedingungen (1—4) halten die Mitte zwischen den Vorgängen beim Mineralabsatz an der Erdoberfläche, wie ihn z. B. DAUBRÉE an den Thermen von Plombières studiert hat, und den Bildungen in größerer Tiefe bei hohen Temperaturen. Sie entsprechen dem Auftreten der Mineralien in Klüften von Faltungsgebirgen und in Geoden von Ergußgesteinen. Sie leiten hinüber zu den Drusenmineralien der Tiefengesteine und den pegmatitischen Bildungen, die einer höheren Temperatur ihre Entstehung verdanken. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sollen Anhaltspunkte zur Durchforschung des noch ganz unbekanntes Gebietes geben. Bisher ist über die Reaktion zwischen Wasser, Kohlensäure, Silikaten bei höheren Temperaturen fast nichts bekannt. Die sich sofort ausscheidenden Produkte der Bodenkörperreaktionen wurden nicht von den bei Abkühlung auskristallisierenden

¹ Vergl. VAN'T HOFF, l. c. p. 66.

² G. SPEZIA, Atti Accad. R. Torino. 40. p. 730. 1905, ferner 35. p. 750. 1900 u. 36. p. 631. 1901.

³ R. BUNSEN, Ann. d. Pharmac. 65. p. 70. 1847.

⁴ Das ehemalige geologische Dogma von den direkten chemischen Wirkungen des Druckes ist jetzt wohl von den meisten Geologen und Petrographen als unhaltbar erkannt worden. Indirekt kann natürlich der Druck oder besser der Partialdruck bei hohen Temperaturen durch seinen Einfluß auf die Dichte der gasförmigen Bestandteile (Wasserdampf und Kohlensäure) die chemische Reaktion stark verändern.

Substanzen getrennt, und daher wurde auch kein Unterschied zwischen stabilen und labilen Körpern gemacht. Man hat Zersetzbarkeit, Dissoziation und chemische Reaktion, als „Löslichkeit“ bezeichnet. So findet man Angaben über die „Löslichkeit“ von Kalifeldspat, von Zeolithen etc. in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, wobei jedoch häufig festgestellt wurde, daß die Lösung die chemischen Bestandteile in ganz anderem Verhältnis enthielt als der Bodenkörper. Man hat meist keine vollkommen schließenden Röhren und daher keine konstant bleibenden Wassermengen benutzt. Die Beachtung aller dieser Punkte trat natürlich bei den grundlegenden synthetischen Versuchen von SÉNARMONT, ROSE, DAUBRÉE, WÖHLER, FRIEDEL und SARASIN und auch bei den späteren von CHRUSTCHOFF, DOELTER, BRUHNS zurück. Diese Forscher wollten nur die Möglichkeit der Entstehung bestimmter Mineralien aus wässerigen Lösungen nachweisen. Dagegen hätten obige Einzelheiten bei den Versuchen von E. BAUR, aus denen in Diagrammen das Beständigkeitsfeld von Quarz, Orthoklas etc. dargestellt werden sollte, berücksichtigt werden müssen.

Versuchsanordnung und Bestimmung der Mineralien.

Unsere Versuchsanordnung unterscheidet sich von den früheren durch vollkommene Trennung der Bodenkörperprodukte von den aus der Lösung bei bestimmter Temperatur ausgeschiedenen Bestandteilen. Daher können wir genau angeben, welche Substanzen bei bestimmter Temperatur gelöst waren, und wie sie sich ausscheiden. Über diese wichtigen Fragen, deren Behandlung die Grundlage für eine physikalische Chemie der Silikate gibt, liegen noch keine Versuche vor. Bei unserer Methode sollte also folgenden Bedingungen genügt werden:

1. Anbringen einer Filtrvorrichtung im Rohr, die der Einwirkung der Lösungen bei hohem Druck und hoher Temperatur widersteht.

2. Einschalten der Filtrvorrichtung und Filtrieren bei bestimmter Temperatur.

3. Schütteln oder Rühren des Rohrinhalts; denn es ist bekannt, wie großen Einfluß die mechanische Mischung aller Teile einer Lösung auf eine rasche Einstellung der Gleichgewichtszustände hat.

4. Das Material des Rohres durfte keinen Einfluß auf die chemischen Vorgänge besitzen, also von den Lösungen nicht angegriffen werden.

5. Die Temperatur mußte in allen Teilen des Rohres konstant sein.

6. Die in der Röhre eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase durften trotz hohen Druckes und hoher Temperatur nicht entweichen, damit stets bekannte Mengen konstant blieben. Sonst läßt sich

schwer feststellen, ob Auskristallisation durch Abkühlung oder Einengung der Lösung bewirkt wird. Diese Bedingung 6 dürfte bei den meisten früheren Versuchen nicht erfüllt worden sein.

Das Rohr war ein von der Firma AUG. LEMIER in Hannover geliefertes nahtloses Stahlrohr, 400 mm lang, mit äußerem Durchmesser von 36 mm, innerem von 25 mm, an einem Ende zugeschweißt. Das Innere war mit einem Mantel von Platiniridium von 1 mm Dicke ausgekleidet, der an dem oberen offenen Ende verdickt und mit einem hochschmelzenden Lote auf dem Kopfe fest verlötet war. Bevor wir dies weitaus kostbarste Material, das Platiniridium, verwandten, haben wir zahlreiche Versuche mit anderen angestellt. Eisen bzw. das Stahlrohr selbst verträgt wohl erhitztes Wasser bis über 350° ¹, ohne daß merkliche Mengen von Eisenoxydhydrat entstehen; doch sind z. B. bei einem Versuch bei 360° in 12 Stunden etwa 10 mg Eisenoxyd auf 20 ccm reines Wasser und 160 ccm Luft gebildet worden. Bei Gegenwart von Kohlensäure findet man nach dem Erhitzen große Mengen von Eisenoxyd und Carbonat².

Ähnlich verhielt sich eine Silbereinlage; 60 ccm Wasser mit 5% Kohlensäure bei 350° gaben erhebliche Mengen Silbercarbonat, die recht störend sind. Aluminiumeinlage wurde von Alkalicarbonatlösungen in der Hitze sehr stark angegriffen. Gewöhnliches Platin erwies sich zwar chemisch als widerstandsfähig, ist aber zu weich und fließt unter den hohen Drucken bei starkem Anziehen des Verschlusses. Mehrfach hat sich die innere Röhrenbekleidung aufgebraucht und die Filtervorrichtung zusammengepreßt. Daß wir nach vielen mehrere Jahre umfassenden Versuchen schließlich Platiniridium anwenden konnten, verdanken wir dem gütigen Entgegenkommen von Herrn W. C. HERÄUS, Besitzer des Platinwerkes in Hanau. Damit Luft sich nicht zwischen Mantel und Eisenrohr eindringt und beim Erwärmen des leeren Rohres den Mantel eindrückt, muß dieser heiß eingezogen und oben verlötet werden.

Die Filtervorrichtung bestand ursprünglich aus einer in die Röhre eingesetzten zweiten Platinröhre mit Siebboden, die oben durch einen Drahttring verstärkt war, so daß sie genau in die andere Röhre hineinpaßte. Doch ging bei den hohen Drucken und Temperaturen, bei denen der Dichteunterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase immer kleiner wird, das Filtrieren sehr langsam vor sich. Dies besserte sich nach Einsetzen einer kleinen Platinröhre von etwa 20 cm Länge und 5 mm Durchmesser in den Siebboden; die Röhre trug unten ein kleines Sieb. Die Filtration geschah durch Umkehren des ganzen Ofens und damit der Röhre.

¹ Dies geben auch CAILLET und COLLARDEAU, Journ. de phys. (2.) 10. p. 333, und E. BAUR, Zeitschr. f. phys. Chemie. 42. p. 570. 1903 an.

² Hierbei wird vielleicht Kohlenoxyd gebildet.

Die kleine Platinröhre besorgte dann die Kommunikation der Luft-räume in den beiden Filtrierräumen. Die Brauchbarkeit der Filtrier-vorrichtung wurde mit einer Suspension eines feingeschlammten Pulvers in Wasser geprüft; das Wasser lief vollkommen klar ab. Wir haben aber gleichwohl, um alle Fehler zu vermeiden, das Material in Stücken verwandt, die etwa 5—10mal größer als der Durchmesser der Sieblöcher waren.

Der Verschuß der Röhre war ein Schraubendruckverschuß. Auf das Ende der Röhre wurde eine dicke, schmiedeeiserne Platte gelegt; in dieser war eine Kombination mehrerer Metalle eingelassen. Erst nach vielfachen Versuchen haben wir einen absolut dichten Verschuß der Röhre bei Temperaturen bis 420° und etwa 400 Atmosphären erreicht. Die Eisenplatte wurde von einer Eisenschraube von 5 cm Durchmesser mit halbkugelige Endfläche auf die Röhre festgedrückt. Die Schraube lief in einer Mutter, die seitlich mit Armen unter Vorsprüngen, die an der Stahlröhre festgeschweißt waren, gehalten wurde. Um filtrieren und auch schütteln zu können, muß das Rohr um eine Vertikalachse drehbar sein. Die Anwendung eines Flüssigkeitsbades war in Anbetracht der zu erreichenden Temperatur von 420° und der Explosionsgefahr nicht ratsam. Wir haben daher einen um eine horizontale Achse vollkommen drehbaren Ofen konstruiert, in dem das Rohr festlag. Bei unseren ersten Versuchen verwandten wir Gasheizung, konnten aber bei schiefstehendem Ofen auf keine Weise am oberen und unteren Ende gleiche Temperatur erhalten. Daher haben wir elektrische Heizung angewandt und damit befriedigende Resultate erzielt. Das innerste Rohr des Ofens, in welche die Versuchsröhre eingeschoben wurde, war mit einem guten Wärmeleiter, Kupferspänen ausgefüllt. Außen war es mit Asbest umhüllt auf den Nickelindrath von etwa 16 Ohm Widerstand gewickelt war. Zur Maximalerhitzung wurden 110 Volt direkt angelegt. Der Draht wurde von außen wieder mit Asbest umhüllt und zwischen diesen und das ihn umschließende zweite Ofenrohr Kieselgur eingefüllt.

Um den Ofen und damit die Versuchsröhre schütteln und zum Filtrieren umkehren zu können, wurde er in einem Gestell montiert, das auf der einen Seite Zapfenlager trug. In diesem spielten die an einem Ende des Ofens befestigten Zapfen. Am anderen Ende des Ofens konnten zwei feste Zapfen sich auf dem kurzen Doppelarm eines Hebels verschieben. Der lange Arm des Hebels wurde durch einen Exzenter gehoben und gesenkt. Auf diese Art wurde der ganze 30 kg schwere Ofen geschüttelt (etwa einmal in 3 Sekunden). Am Exzenter mußten noch Gegengewichte zum Ausbalanzieren angebracht werden. Ein HEINRICH'scher Heißluftmotor von etwa $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Pferd ist ausreichend stark, um durch einmaliges Heben und Senken in etwa 3 Sekunden den Ofen mit Versuchsröhre zu schütteln. Zum Filtrieren wurde der Ofen aus dem Doppelarm

gehoben und das vorher oben liegende Ende unten auf den Boden gelegt. Während vorher die Neigung der Röhren etwa 40° nach oben betrug, war sie für die Filterstellung etwa 60° nach unten. Während des Filtrierens wurde nicht geschüttelt.

Schließlich sei kurz die Methode zur Untersuchung der Reaktionsprodukte angegeben. Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur analysiert. Nimmt man die im Filterrohr ausgeschiedene Menge zu den festen Bestandteilen der Lösung bei Zimmertemperatur hinzu, so weiß man, welche chemische Komponenten bei der betreffenden hohen Temperatur, bei welcher 48 Stunden lang geschüttelt und nachher filtriert wurde, in Gegenwart der Bodenkörper gelöst worden waren.

Die festen Körper im Filterrohr und am Boden wurden erst optisch u. d. M. in bekannter Weise durch die Stärke der Doppelbrechung, Auslöschungsschiefe, optischen Charakter, Brechungsindex etc. bestimmt. Hr. E. BAUR hat sich mit einem Teil dieser optischen Diagnose begnügt. Wir haben außerdem noch möglichst viel Kantenwinkel gemessen, die kristallographisch schon recht gut verwertbar sind, haben ferner qualitativ chemisch untersucht. Für quantitative Analysen ließ sich das Material bei diesen Versuchen nicht in genügender Menge rein erhalten. Das spez. Gew. wurde nach der Schwebemethode mit Acetylentetrabromid oder Jodmethylen gemessen. Hier bot die Trennung der verschiedenen Kristalle voneinander und von der amorphen Kieselsäure Schwierigkeiten; sie gelang manchmal erst nach tagelanger Behandlung mit verschieden konzentrierter und temperierter Natronlauge. Die geringen restierenden Substanzmengen wurden in einen mit der schweren Flüssigkeit gefüllten schmalen Trög gebracht und das Schweben mit stark vergrößernder Lupe festgestellt. Zum Studium der kristallographischen Ausbildung empfehlen sich Präparate in Wasser oder Amylaceat, zur optischen Diagnose Cedernöl oder Canadabalsam. Für letztere ist gleichmäßige Korngröße durch mechanisches Auslesen erzielt nötig, damit beim Aufpressen des Deckglases kleine tafelförmige Kristalle vollkommen mit der flachen Seite aufliegen.

Versuche.

Das für die Versuche 1—4 verwandte Glas war gewöhnliches Thüringerglas mittlerer Widerstandsfähigkeit, wie es von den Glasbläsern benutzt wird. Die Analyse verdanken wir Herrn Dr. GRONOVER in Mülhausen.

Si O ₂ : 69,21	Mg O : 0,52	K ₂ O : 1,98
Al ₂ O ₃ : 2,48	Ca O : 9,84	Na ₂ O : 14,91
Fe ₂ O ₃ : 0,45.		

Versuch 1.

1. 8 g zerkleinerte Glasstücke mit einer Korngröße von etwa 2—5 mm mit 60 ccm destilliertem Wasser und 2 g

Kohlensäure 60 Stunden auf 360° , 12 Stunden filtriert, auf 190° in 8 Stunden abgekühlt und in 4 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht.

a) Im Filterrohr: etwa 0,07 g glasritzende Körner vom spez. Gew. 2,63, in Flußsäure ohne Rückstand auflösbar. U. d. M. als zweispitzige, gut ausgebildete Quarze von etwa 0,01 bis 0,05 mm Länge erkennbar. Ihre Länge in der Richtung von a (senkrecht zur Hauptachse) zu der nach c $= (a) : (c) = 1 : 2,5$. Die Prismenflächen und ein Rhomboeder sind gut ausgebildet, das andere Rhomboeder nur selten und klein. Die gemessenen Kantewinkel stimmen innerhalb der Fehlergrenzen von $5' - 10'$ mit den für Quarz berechneten. Brechungsindex größer als der des Canadabalsams, ziemlich starke positive Doppelbrechung. Die Kristalle sind, da ringsum begrenzt, offenbar schwebend ausgeschieden. Außerdem haftete in sehr kleinen Mengen noch ein äußerst feines, z. T. doppeltbrechendes Pulver an den Wänden.

b) Das im Hauptrohr als Bodenkörper befindliche Glas war völlig zersetzt. Zerkleinert man die weißen, gequollen aussehenden Stücke, so sieht man im Mikroskop, daß sie gänzlich aus doppeltbrechenden Aggregaten bestehen. Glasmasse war nicht mehr vorhanden. Die Stücke wurden zur Trennung der Mineralien in verschiedener Weise chemisch behandelt.

1. Mit konzentrierter HCl mehrere Stunden erhitzt, dann mit konzentrierter NaOH 2 Stunden auf dem Wasserbad. Im Rückstand nur Quarzkristalle mit ∞P , + R [$6P\frac{6}{6}$ selten]; einspitzig ausgebildet, von 0,05—0,2 mm Länge; $(a) : (c) = 1 : 3$ und $1 : 2$. Die Prismenflächen senkrecht zur Hauptachse gestreift.

2. Mit konzentrierter HCl allein 12 Stunden auf 100° . Neben Quarz, der unter 1 beschrieben, radialstenglige Aggregate, z. T. Sphärökristalle, parallel der Längsrichtung der Nadeln auslöschend, negativ doppeltbrechend, von etwas kleinerem Brechungsindex als Canadabalsam, spez. Gew. etwas kleiner als das der Quarze, lösen sich ohne Niederschlag in konzentrierter NaOH. Die Behandlung der ganzen Portion 2 mit Flußsäure zeigt, daß alles Kieselsäure ist. Die Aggregate sind, wie die Übereinstimmung aller Merkmale zeigt, Chalcedon. Er bildet etwa die Hälfte der zersetzten Glasmasse.

3. Mit verdünnter HCl kurze Zeit in der Kälte. Außer den in 1 und 2 beschriebenen Substanzen noch Spuren von Glasmasse und äußerst feinkörnige, schwach doppeltbrechende, regellose Aggregate, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Der Zusammensetzung nach wären es Aluminosilikate mit etwas Kalkgehalt. Sie gleichen den sogen. Kaolinkörnern im zersetzten Plagioklas des Biotitprotogins.

(Fortsetzung folgt.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1906

Band/Volume: [1906](#)

Autor(en)/Author(s): Königsberger Joh., Müller Wolf Johannes

Artikel/Article: [Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten. 339-348](#)